

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09045379 A**

(43) Date of publication of application: **14 . 02 . 97**

(51) Int. Cl

**H01M 10/54**

**H01M 10/08**

(21) Application number: **07254006**

(22) Date of filing: **29 . 09 . 95**

(30) Priority: **22 . 04 . 95 JP 07132565**  
**20 . 05 . 95 JP 07156619**

(71) Applicant: **FUJITA KENICHI**

(72) Inventor: **FUJITA KENICHI**

(54) **ELECTROLYTE FOR LEAD-ACID BATTERY,  
LEAD-ACID BATTERY USING IT, AND  
REPRODUCTION POSSIBILITY JUDGING  
METHOD OF LEAD-ACID BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain high performance, weight reduction and the long service life, attain short time charge by a high electric current, develop electrolyte to significantly improve performance of a lead-acid battery regardless of a new product and a used product of its lead-acid battery, and provide reproducible electrolyte of an abandoned lead-acid

battery.

SOLUTION: Electrolyte for a lead-acid battery is composed of a carbon suspension obtained by electrolytic oxidation of a carbon positive electrode in a water system, and has performance to activate a positive electrode ( $\text{PbO}_2$ ) for a lead-acid battery by electrochemical doping. This is used, and is supplied to reproduce a used battery, and is supplied as a forming liquid when a new battery is manufactured, and is also supplied to judge the possibility of reproducing an abandoned battery.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-45379

(43) 公開日 平成9年(1997) 2月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/54  
10/08

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/54  
10/08

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平7-254006

(22) 出願日 平成7年(1995) 9月29日

(31) 優先権主張番号 特願平7-132565

(32) 優先日 平7(1995) 4月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-158619

(32) 優先日 平7(1995) 5月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 391033953

藤田 賢一

名古屋市北区光音寺町1の112の3

(72) 発明者 藤田 賢一

愛知県名古屋市北区光音寺町1の112の3

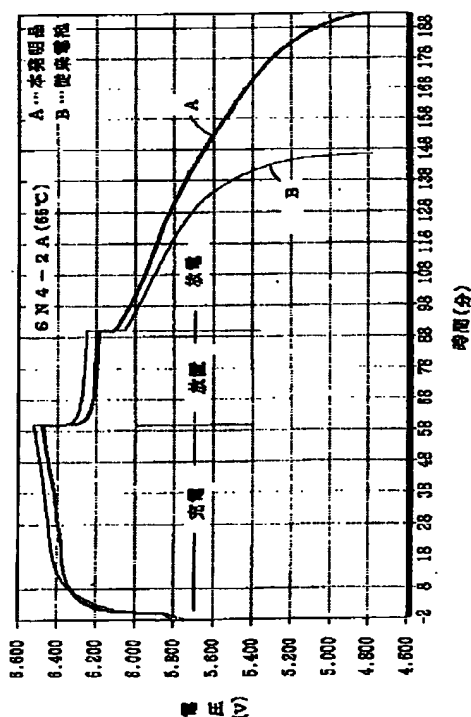
(74) 代理人 弁理士 森 廣三郎

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池用電解液及びそれを用いた鉛蓄電池並びに鉛蓄電池の再生可否判定方法

(57) 【要約】

【課題】 高性能、軽量、高寿命であって、その上、高電流による短時間充電を可能にし、その鉛蓄電池の新品、中古を問わず、鉛蓄電池の性能を大幅に向上させる電解液の開発と、さらには、廃棄された鉛蓄電池の再生可能な電解液を提供することにある。

【解決手段】 水系で炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液からなり、鉛蓄電池陽極(PbO<sub>2</sub>)を電気化学的ドーピングにより活性化する性能を有する鉛蓄電池用電解液であり、これを用いて中古バッテリーの再生に新品バッテリー製造時の化成液に、また、廃棄バッテリーの再生可否判定に供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系で炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液からなり鉛蓄電池陽極(PbO<sub>2</sub>)を電気化学的ドーピングにより活性化する性能を有する鉛蓄電池用電解液。

【請求項2】 請求項1記載の炭素懸濁液は、コロイド懸濁液であり、炭素コロイド粒子表面がカルボニル基、カルボキシル基、水酸基等の親水基で化学修飾されている鉛蓄電池用電解液。

【請求項3】 鉛蓄電池の再生剤として、請求項1記載の炭素懸濁液を電解液に補充液として添加してなる活性化された鉛蓄電池。

【請求項4】 鉛蓄電池の再生剤として、請求項1記載の炭素懸濁液の乾燥により得られる炭素粉末を電解液に添加してなる活性化された鉛蓄電池。

【請求項5】 熱成された正極リサージの化成液として、請求項1記載の炭素懸濁液を用いてなる活性化された鉛蓄電池。

【請求項6】 PbO<sub>2</sub>カソードが多孔質の炭素シートと接触状態にあり、充電操作又は請求項1記載の炭素懸濁液の添加状態での充電操作によって活性化された鉛蓄電池。

【請求項7】 多孔質の炭素シートが炭素繊維織物又はフェルトである請求項5記載の鉛蓄電池。

【請求項8】 鉛蓄電池の再生剤として請求項1記載の炭素懸濁液又はこれの乾燥により得られる炭素粉末を電解液に加えて充電した際に、電解液中の炭素粒子が陽極に吸着して鉛蓄電池のすべてのセル中の電解液が透明液になる場合は再生可能とし、一部又は全部のセル中の電解液が透明にならず、黒変している場合は再生不可とする鉛蓄電池の再生可否判定方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉛蓄電池用電解液及びそれを用いた鉛蓄電池並びに鉛蓄電池の再生可否判定方法に関するもので、特に自動車用鉛蓄電池の性能向上や性能の劣化した鉛蓄電池あるいは廃棄された鉛蓄電池の再生に有用な鉛蓄電池用電解液及びそれを用いた鉛蓄電池並びに鉛蓄電池の再生可否判定方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】鉛蓄電池の問題として、性能上の問題と環境上の問題がある。まず、第1に、性能上の問題として、従来の鉛蓄電池は、充電に際して低電流による充電しかできず、そのため充電のための時間が長すぎることで、重量が大きいということがある。また、廃棄された鉛蓄電池を新品並みに再生する電池の機能回復技術は存在せず、現在、使用されている電解液への添加剤は性能の落ちた鉛蓄電池の能力を多少引き延ばす効果があるだけである。

【0003】第2に、環境上の問題として、例えば、自

動車用の鉛蓄電池は3年程度で廃棄されており、その廃棄に際しては、処理・再生に費用が嵩むことから、野積、放置される。この廃棄された鉛蓄電池を構成する希硫酸と鉛は公害物質であって、この公害物質がひきおこす2次公害が問題になる。また、大型船に使用された鉛蓄電池は、深海に投棄されており、この廃棄された鉛蓄電池による地球規模の海洋汚染が進んでいる。

【0004】鉛蓄電池の性能向上の一手段として、正極活物質(Cathode Active Material)としてのMnO<sub>2</sub>、CuO、NiOOH、PbO<sub>2</sub>、CF<sub>x</sub>などと共に正極合剤(Cathode Mix)の導電材に炭素粉末、金属粉などが用いられ、炭素粉末を用いた例もいくつか特許出願されている。例えば、①特開昭53-10828号にはPbO<sub>2</sub>電極に炭素粉末を塗布したものが、②特開昭54-61642号には同じく炭素懸濁液を塗布したものが記載され、また③特開昭57-158955号には炭素繊維を金属鉛内部に含入させたものが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明において鉛蓄電池の正極活性化にも炭素懸濁液を用いるのであるが、後述するようにこれら従来例とは全く異なるものである。上記①、②は本質的に同じで鉛格子やプラスチック格子に炭素被膜を形成して、その上にPbO<sub>2</sub>リサージを練り込んだものであって、鉛格子電極(電極基材)とPbO<sub>2</sub>リサージ電極剤との間の導電性を高めようとするものであるが、これは電極基材に接しているPbO<sub>2</sub>リサージの表面第一層粒子にのみ有効であり、電極基材と直接接触していない大多数の粒子に対しては効力がない。従って、前記全体の電気化学反応に影響を与えることは非常に小さい。また、③も炭素繊維が金属鉛内部に含入され、正極基材の強度増加、軽量化にはある程度寄与しているが、炭素繊維は金属で遮蔽されているので、充放電の電気化学反応には寄与していないものである。

【0006】本発明の目的は、高性能、軽量、高寿命であって、その上、高電流による短時間充電を可能にし、その鉛蓄電池の新品、中古を問わず、鉛蓄電池の性能を大幅に向上させる電解液の開発と、さらには、廃棄された鉛蓄電池の再生可能な電解液を提供することにある。また、これまで鉛蓄電池の性能劣化は外部からバッテリーケースの歪みやターミナルから白色粉が異常に多く出ているとか、あるいはバッテリーテスターによる電圧、放電電流の有無の測定をするなどの方法による判定であったが、本発明の再生液を用いた判定法を確立して、廃棄バッテリーの再生率を高めようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、鉛蓄電池の電極活性化に炭素懸濁液(Carbon Suspension)を用いるのであるが、次のような構成によるものとなっている。まず第1に、この炭素懸濁液は水系で炭素陽極の電解酸化(Electrolytic Oxidation)により得られた炭素懸濁液からなり、鉛蓄電池陽極(PbO<sub>2</sub>)を電気化学的ドーピング(E

lectrochemical Doping)により活性化する鉛蓄電池用電解液である。この電解液の特徴は、炭素懸濁液がコロイド懸濁液(suspensoid)であり、炭素コロイド粒子表面にカルボニル基、カルボキシル基又は水酸基等の親水基が化学修飾(Chemical Modification)されていることである。ここにいう水系とは、純水系のほか、希硫酸溶液系、その他電解液中へ添加して鉛蓄電池に悪影響を及ぼさない少量の電解質の添加水溶液系を含む。

【0008】第2に、使用中の鉛蓄電池あるいは長期の使用により再生困難となった廃棄された鉛蓄電池に対して、これらの再生補充液として上記炭素懸濁液を用いて活性化された鉛蓄電池とすることである。

【0009】第3に、鉛蓄電池の新規な製造に際して、この炭素懸濁液を熟成された正極リサージの化成液として炭素懸濁液を用いて活性化された鉛蓄電池とすることである。

【0010】そして第4に、鉛蓄電池の電極に対して改良がなされ、鉛蓄電池陽極(PbO<sub>2</sub>)カソードが多孔質の炭素シートと接触状態にあり、充電操作又は炭素懸濁液の添加状態での充電操作によって活性化された鉛蓄電池とすることにある。ここで、多孔質の炭素シートが炭素繊維織物である鉛蓄電池で形成された場合、特に好ましい結果を与える。

【0011】第5に、上記炭素懸濁液を添加して充電することにより、電解酸化炭素粒子が陽極に吸着されれば、活性化可能であることに着目し、添加した電解酸化炭素粒子に電解液の濁りが透明になれば、すべて再生可能と判定できる判定法を確立した。これは、鉛蓄電池の各セルに当該炭素懸濁液又は炭素粉末を入れて充電を行うことで、いずれのセルも透明になれば、再生可能と判断できる。通常電解酸化炭素粒子を添加し、2~3回の充放電を繰返しても、一部のセル中の電解液が黒濁している場合は再生不可と判定できる。

【0012】鉛蓄電池の活性化は、上記炭素懸濁液中の炭素により陽極剤のPbO<sub>2</sub>が電気化学的ドーピングされることにより活性化される。この電気化学的ドーピングについては後述する。

【0013】

【発明の実施の形態】第1の発明に記載したように、本発明の鉛蓄電池用電解液は水系で炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液からなり、鉛蓄電池陽極(PbO<sub>2</sub>)を電気化学的ドーピングにより活性化する鉛蓄電池用電解液である。

【0014】炭素陽極に使用する炭素材料は結晶質、非晶質、天然、人工をとわず全ての炭素材料全般が使用でき、これらは焼結、あるいは未焼結いずれの形で使用することができる。中でも黒鉛質のものが最も好ましい。

【0015】電極の形状も、塊状、板状、棒状、繊維状、シート状、フェルト状等いかなる形で、あるいは

粉末のままの形で使用できる。粉末で使用する場合は、そのまま電極にはし難いので粉末をメッシュ状の籠の中に充填してこれで電極を形成してもよい。あるいは圧粉して用いてもよい。

【0016】実際、水を電解液に使用して炭素を電解酸化すると電解液のpHが酸性側2~3に変化する事実と考え合わせると、酸の正体は炭素酸のようである。炭素の電解酸化とは、炭素材料を電極にして水中で直流電圧を印加して徐々に電流を大きくしていくと、ある電流値を境にして(電圧は電極間の距離によって変わってくる)陽極の周囲に霧のように炭素粉末が析出してくる。析出した粉末は水にコロイド状で懸濁する。この炭素懸濁液に電極を差し込んで直流電圧を印加すると、析出した炭素粉末が陽極に吸着(adsorption)する。

【0017】この電解的に析出させた炭素粉末を本発明では、電解酸化粉末(Electrolytic Oxidized Carbon Powder)と呼ぶことにする。また、この処理を電解酸化処理(Treatment of Electrolytic Oxidation)と呼ぶことにする。

【0018】本発明では炭素粉末の電析が可視的に認められる電流値を便宜的に臨界電流と呼ぶことにする(厳密にはもっと小さな電流で目に見えない程度に電析は起こっているものと推察される)。臨界電流は炭素陽極の面積、陽極、陰極間の距離、電解質の有無、また、その量によって変化してくる。電解液に水道水を使用し、陽極、陰極間の距離3mm以下、陽極面積200cm<sup>2</sup>の場合で、3~5Aが臨界電流である。

【0019】電解酸化時の電解液は、水系が好ましく、水単独でよいが、目的に応じて水の中に電池の電解液の酸成分、その他の電解質、例えば、NaCl、LiCl希硫酸などを添加してもよい。電解液に純水を使用する場合、導電性をよくするために上記した電解液の酸成分、その他の電解質を添加してもよい。水道水等の微量のミネラル成分が存在する水は、薬剤を何等添加することなく適度の導電性が確保され、良質の炭素粉末分散液が得られる。

【0020】電解酸化粉末が電解液中に分散した炭素の懸濁液はコロイド溶液であり、これは電気化学的酸化によって合成され、この溶液中の炭素コロイドは鉛蓄電池のカソードのドーパント(a dopant for cathode)として作用する。(電気化学的用語においては、カソードとアノードはバッテリーシステムのそれぞれ陽極と陰極と規定される。)カソードに対する炭素コロイドの挙動は次の結果をもたらす、(1)退化バッテリーの再生、(2)極端な温度上昇なしに大充電電流、(3)放電電流の増加、(4)バッテリーの寿命拡大。本発明の詳細説明によれば、炭素コロイド溶液の調整は以下ようになる。

【0021】炭素の酸化には多くの手段がある。それらは、(1)酸化剤による化学的酸化である。酸化剤には、濃硝酸、濃硫酸、発煙硝酸と次亜塩素酸カリ又は過マン

10

20

30

40

50

ガン酸カリなどがある。(2)オゾンによる酸化、(3)放電酸化又はプラズマ放電酸化、(4)電子ビーム照射である。電気化学的手段による炭素の酸化(電解酸化)は現在知られてはいるが、発明者の知る限りでは工業的に採用されていない。本発明ではこの電気化学的酸化処理を炭素に施すと水系で安定な炭素懸濁液となるのである。

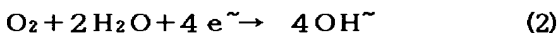
【0022】ここで、炭素懸濁液の調整について述べる。炭素懸濁液を得るための我々の手順は、塩化リチウムのような少量の塩を含んだ電解液、成形し焼結した炭素粒子から精製したアノード(陽極)とプラチナカソード(陰極)である。電極間の電圧は電解液にとって十分に高い電圧とした。電気分解がすすむにつれ、炭素粒子は懸濁する。溶液のpH値が2.5に減少するまで電気分解は続ける。炭素粒子は溶液中で何ら他の分散剤なしに懸濁する。炭素粒子の沈降は調整の10日後でも見られない。

【0023】電解酸化炭素粒子は一旦乾燥粉末にしても、水中によく分散して懸濁する。したがって、炭素粉末の形で鉛蓄電池の再生剤としてもよい。この場合は粉末の少量添加でよいので、取扱いが容易であるし、既存の電解液が多くあるときは炭素懸濁液の補充のために電解液を抜く必要がなく、硫酸濃度の減少が防げる。この炭素粉末は希硫酸で練ってペースト状あるいは濃厚液状で電解液に添加してもよい。つまり、電解酸化炭素粒子は水や希硫酸に対する分散性が良いので、0.01~5%程度の希薄な懸濁液から30%近い濃厚液、又はペースト状、更には粉末状まで幅広い再生剤の商品化が可能である。

【0024】電気化学的酸化のメカニズムは次のように考えられる。すなわち、電気化学的酸化は酸素の還元反応で開始される。



酸素の源(source of oxygen)は溶液中に溶解したものか、アノードで作られた電気分解生成物である。反応(1)はカソードに近く優勢であるため、酸素分子はアノードからカソードへドリフト(drift)する。反応(1)の生成物すなわち $O_2^-$ は最終的に $OH^-$ となる。



この $OH^-$ は炭素アノードと反応して炭素表面に $-OH$ 基

を生成すると考えられる。また、 $-OH$ 基は次の第2段階の酸化作用でアルデヒド( $-CHO$ )そして/もしくはカルボキシル( $-COOH$ )基へと変化する。炭素の表面にこれらの基が存在する証拠を得ることに成功した。

【0025】図1は電解酸化処理したカーボンのESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 化学分析用電子分光法)スペクトルを示している。その測定は、 $Al K\alpha$  X線source(350W)を用いてX線光電子放出分光装置(Photoelectric emission Spectroscopy, Physical Electronics社, 5600Ci)で行った。

【0026】ESCAは、サンプルの表面原子のX線で放出された電子の運動エネルギーを測定することによって、 $1s, 2s, 2p$ のような内殻の電子結合エネルギーの情報を与える。これは表面分析にとって強力な武器となる。図1にはCとOが少量のNとSと共に存在するピークが示されている。ESCAは表面(表面から1もしくは2層の原子の層)に対してのみ情報を与え、表面の異物(contamination)に対して非常によく感応する。Nは空気中の窒素からであろうし、Sは炭素の電解酸化の際に混入したものであろう。図1から炭素表面の酸素の量は15.33%であると断定できる。比較のため我々は電解酸化処理の行われていない炭素のESCAスペクトルを測定した。結果は図2に示した。酸素の量がごく少量であることは一目瞭然である。そのため、炭素粒子は電解酸化処理の結果、酸化したと結論づけられる。このESCAスペクトルからさらに情報を得ることができる。図3は図1でピークが280~300eVの範囲で突出している $C1s$ のスペクトルを示している。図3中の頂点のレッドカーブがそのスペクトルを示している。この頂点のカーブがいくつかのピークから構成されていることがはっきりとわかる。計測作業によって、図3に示したそれぞれの構成要素を求めることは可能である。計測作業はそれぞれの構成要素の総計がもとのピーク(トURRED)に合致するように行われなければならない。それぞれのピークを表1に示した。

【0027】

【表1】

7  
電解酸化処理した炭素粒子におけるE S C Aスペクトルの  
C<sub>1s</sub>のピークの構成要素の同定

Peak energy (eV)	色	同 定	範 囲 (%)
290.91	緑	satelite peak of $\pi-\pi^*$	5.93
288.77	青	-C-O-O-(カルボキシル)	5.94
286.78	紫	-C-O-	10.49
285.01	黄緑	-C H	12.43
284.43	赤	C-C(黒鉛)	59.55

【0028】カルボキシルと-C-O-基の存在がはっきりと確認できたことは重要である。これら基は一端に水素原子をもつと推測できる。すなわち-COOHと-OHである。しかしこの点についてはさらなる調査が必要である。図2の酸化されていない粒子に対しても同様な方法がとられた。結果を図4に示す。この場合、2つのピークが見られる。すなわち290.69eV(satelite peak of  $\pi-\pi^*$ )と284.39eV(黒鉛)であり、カルボニル基も-C-O-基も共に見られなかった。結論として、電解酸化により得られた炭素懸濁液中の炭素粒子はその表面に-COOH基と-C-O-基が付与されて、電気化学的に修飾された炭素粒子(electrochemically modified carbon particle)となっているのである。中性の水溶液が電気化学的酸化処理によって酸性(例えばpH 2~3.5)に変性することを考察すると、カルボニル基はおそらく-COOHとして存在するのであろう。また、前述の電気化学反応の過程を考察すると、おそらく-C-O-は-C-OHとして存在するのであろう。これら-COOH基と-C-OH基は、この炭素粒子の分散性(dispersion)と鉛蓄電池のPbO<sub>2</sub>カソードの活性化に重要な役割を果たす。炭素粒子は本来疎水性であるにもかかわらず、化学修飾(chemical modification)によって表面が親水化されて安定な懸濁液となっているのである。

【0029】炭素が黒鉛の場合、黒鉛の電解酸化時には、黒鉛粒子の層構造にヘキ解(cleavage)がおこることが考えられ、そして黒鉛の粒子は電気酸化によって薄片となることが予期される。この過程はまた、粒子の分散にも寄与し、極めて安定なコロイド状の炭素懸濁液となるのである。

【0030】第2の発明は、本来の酸電解液の中に、第1の発明で得られた炭素懸濁液を電解液として充電すると、陽極に炭素粉末が吸着して、性能が飛躍的に向上した鉛蓄電池を得ることにある。一方、酸化処理していない粉末は水に懸濁することも陽極に吸着することもなく、また、これを陽極に物理的に単に被覆しても電池の特性の向上はない。なお、ここで電解液に炭素粉末が懸

\* 濁することで陽極、陰極間の電気的短絡が危惧されるが、本発明の炭素懸濁液中の炭素粉末は電圧を印加した時、陽極に吸引されて吸着されてしまい電解液は可視的には元の澄んだ状態になり、電気的短絡は起こらない。本発明で使用される電解液の中の炭素粉末の濃度そのものがパーコレーションしきい値(percolation threshold)よりもはるかに低濃度であるために電気的短絡は発生しないのである。

【0031】陽極に炭素粉末を吸着させるためには、陽極に直流プラス電圧を印加することが必要となるが、これは電池を充電する場合に相当する。自動車用の蓄電池として使用する場合、走行中蓄電池は絶えず充電されているので改めて充電操作をしなくても陽極には炭素粉末が自然に吸着する。つまり自動車のように、放電、充電機構が装置の中に一体的に組み込まれたものの中で使用されるものでは、改めて充電操作をしなくても単に電解液の中に炭素懸濁液を加えるだけで陽極に炭素粉末が自動的に吸着し、電池の特性が向上する。一方充電器が一体的に組み込まれてない機構の中では使用に先立ち充電操作を加えて陽極に炭素粉末を吸着する必要がある。

【0032】ここでどのように鉛蓄電池のカソードが活性化するかについて述べる。本発明の特色の一つは退化バッテリーの再生(revival of a degraded battery)である。我々は充電後すぐにはモータがスタートしない退化バッテリーを選択した。そして鉛蓄電池の電解液(希硫酸)を一部炭素懸濁液に置換して充電した。充電の結果、炭素粒子がカソードに吸着して、バッテリーがセルモータをスタートさせることができると確認された。炭素懸濁液が加えられなかった場合は、蓄電力は十分ではなかったが、炭素懸濁液で処理した結果、退化バッテリーは電力を蓄えることができた。

【0033】炭素懸濁液と電解液の一部置換はまた、(1)温度上昇なしの高充電電流、(2)高放電電流の実現、そして(3)バッテリーの寿命の増大を可能とする。炭素懸濁液はこのように有効な機能を有している。一見すると炭素コロイド粒子がこのように有効な機能を有してい

ることは奇異に思うかもしれない。しかしながら、現在の科学的知識で下記のように説明することができる。

【0034】まず最初に炭素コロイドの構造のメカニズムについて示す。電気化学的プロセスによる炭素コロイドの構造はすでに公知のものである。電気分解に用いられる炭素電極の減少の観察によって炭素コロイドができることは容易に理解できる。しかし、これは工業分野ではとりあげられていない。一般に炭素懸濁液を得るためには、カーボン粒子を分散剤の存在下に粉碎をする。鉛蓄電池の改良に炭素懸濁液を用いることは今まで行われなかった。現在用いられている炭素懸濁液は一般にアルカリ性(アルカリ溶液)であり、分散剤を含む。反対に本発明の炭素懸濁液は酸性であり、分散剤は含まれない。炭素粒子は本来疎水性である。しかしながら、それらは電解酸化されて親水性となるのである。

【0035】炭素懸濁液中の炭素粒子が $PbO_2$ カソード上に吸着されていることは実験的事実である。電極に対して十分に電気的結合をしていない $PbO_2$ 粒子が存在する可能性がある。周知のように、 $PbO_2$ は半導体物質であり、カソードは $PbO_2$ 粒子の集合体である。 $PbO_2$ 粒子表面に吸着された炭素粒子は、前述の有効に利用されていない $PbO_2$ 粒子に導電性を付与し、放電効果を高める働きをする。

【0036】また、炭素粒子の吸着による改良点は、放電の結果として生成する $PbSO_4$ に対しても期待できる。 $PbSO_4$ は絶縁体である。充電の結果としてこれは $PbO_2$ に変化する。この充電過程において、 $PbSO_4$ はカソードへ電子を移動しなければならない。それゆえ、カソードの電気的結合は $PbSO_4$ に対して不可欠の問題である。陽極剤(一部は $PbSO_4$ に変じている)に吸着した炭素は $PbSO_4$ に対して陽極との間に導電経路を形成して $PbSO_4$ を $PbO_2$ に変えることができる。かくして、この発明では $PbO_2$ カソードは、吸着された炭素粒子の充・放電の両方に重要な役割を演じることによって活性化されるのである。

【0037】本発明の炭素懸濁液中の炭素粒子は化学修飾を受け、 $-COOH$ 及び $-C-O-H$ 構造を持っている。中性の水溶液であればこれらは直ちに解離して、 $-COO^-$ 及び $-C-O^-$ となる。これが陽極で電荷を放出し陽極と結合するが、酸性溶液では $-COO^-$ と $-C-O^-$ が解離しないと考えられる。しかし鉛蓄電池において陽極近傍のプロトン濃度は十分低いので上記の解離が可能であり、 $-COO^-$ と $-C-O^-$ が陽極で電荷を失って吸着すると考えられる。

【0038】カソードの近傍に導電性粒子を生成させるアイデアは、例えば $Ag_2WO_4/LiClO_4/Li$ バッテリーについて報告されており、ここでは導電性 $Ag$ 粒子は放電の結果生成し、これは電極とカソードとの導電経路を確保している。電気化学修飾された炭素の役目に対するメカニズムによれば、電気化学修飾された炭素の応用はバッテリーの内部抵抗を減少させることが期待できる。これは実

施例10で後に述べるように確認されている。

【0039】炭素はバッテリーの分野では「活物質」("active material")としてとらえられている。その一例は二酸化マンガンカリウムセルにおいてカソードの活物質は二酸化マンガンと炭素の混合物である。この場合の炭素は、二酸化マンガンとカソードとの間の電気伝導を増加するのに用いられる。現在のところ、知られているすべてのケースにおいて、炭素物質はバッテリーの製造時に活物質と予め混合したものである。炭素物質と活物質との相互作用は単なる機械的接触である。一般に、炭素物質は充電放電いずれか一方の効果に対してのみ使用されている。

【0040】本発明では、実験的結果は、電気化学修飾された炭素は充電時はもとより放電時にも効果があることが明らかにされている。電気化学修飾された炭素の応用プロセスは単なる混合ではない。電気化学修飾された炭素による $PbO_2$ カソードの活性化は化学反応と電子移動が関与する電気化学的なものである。このプロセスは「電気化学的ドーピング」("electrochemical doping")とみなされる。かくして、これはバッテリー分野においては、全く新しい技術である。

【0041】ここで、「電気化学的ドーピング」は次のように定義される。まずドーピングについて説明する。一般には、運動競技で薬物を服用する意味で用いることもあるが、ここでは半導体の分野で用いられる用語に最も近い。半導体とは電導体と絶縁体の中間の導電性を示す物質のことである。よく知られているシリコン半導体がこれである。純粋の物質からなる半導体を真性半導体という。この真性半導体に対してアルミニウム、砒素等の不純物を少量加えたものを不純物半導体という。この場合、それぞれp型、n型の半導体となる。この不純物を加えることをドーピング、加える不純物をドーパントと言う。このp型とn型を接触させたものをp-n接合と言い、トランジスタの構成に不可欠な部分である。シリコン等の半導体とは一応別であるが、導電性高分子でもこの用語が使われている。代表的な導電性高分子であるポリアセチレンは、シス型の場合は殆ど絶縁体でありトランス型の場合は導電性が向上して半導体領域の導電性を示す。シリコン半導体の場合のようにトランス型のポリアセチレンにヨウ素をドーブすると導電性が数桁増加することがわかった。ポリアセチレンの他にポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の高分子も導電性を示し、ドーピングにより導電性が向上する。これらの高分子の場合は電気化学的に電解重合法で電極上に高分子膜を得ることができるが、この際、支持塩(supporting electrolyte)も重合と同時にドーピングされる。電気化学的方法を用いてドーピングされたドーパント(dopant)を除去したり(これを脱ドーブと言う)、また希望するドーパントを電気化学的方法でドーピングすることができる。後者の場合を電気化学的ドーピングという。

【0042】前述したように、電解液中の炭素含有量については注意しなければならない。もし、十分な量の炭素粒子が電解液中に加えられると、バッテリーはショートしてしまう。導電性と炭素含有量との関係は検討され、その計算モデルは「パーコレーションモデル」と称されて既にみられる。このモデルによれば、電導性の立上り限界値は約30vol%からとされている。炭素含有量がパーコレーションしきい値より1オクタ小さければ、炭素の寄与は確実に無視できる。本発明では、実施例6にもみられるように、5wt%以下、0.01wt%や0.02wt%の極く少量でも効果があらわれるから、バッテリーショートの心配は全くない。

【0043】前述のように、炭素懸濁液を電解液に加えると、黒く濁るのであるが、充電すると、電解酸化された炭素粒子は陽極に吸着されて電解液は元の透明に戻る。ところが、鉛蓄電池の劣化が著しいときは、炭素粒子は陽極に吸着されないために濁りが取れない結果となる。このような鉛蓄電池は再生困難であるので、再生不可の簡単な判定方法として、有用である。判定方法の詳細については後述する。

【0044】以上は新品、中古、廃却品を問わずいずれも電池としてはすでに完成されたものを対象にしたものであるが、本発明では陽極製造の中間過程、特に化成プロセスで炭素粉末の吸着を行うこともできる。

【0045】すなわち、第3の発明は、この炭素懸濁液を熟成された正極リサージの化成液として炭素懸濁液を用いて活性化された鉛蓄電池とすることである。陽極格子に陽極活物質を充填して化成処理する際、化成処理液として前記した炭素懸濁液あるいは炭素粉末の懸濁した希硫酸液を使用すると、陽極に同じように炭素粉末が吸着されるのである。得られた陽極を蓄電池に装着すると、前記した完成電極の場合と同じ活性化が起こる。

【0046】 $PbO_2$ カソードの活性化(電気化学的ドーピング)は、鉛蓄電池の製造時はもちろん、部分的な $PbO_2$ 電極に対しても効果的である。鉛蓄電池のカソード物質は基本的にPb格子の中にPbの粒(grains)及び酸化鉛の粒子を充填したものである。これが、希硫酸溶液中の電解で $PbO_2$ に変化する、いわゆる化成プロセス(Formation Process)である。この化成プロセスにおいて、電解酸化数製造法、すなわち、電気化学修飾された炭素コロイドを用いると、同時に化成と活性化が進行するのである。電気化学修飾された炭素粒子をドーブした $PbO_2$ は、この化成プロセスで得られる。

【0047】通常の炭素粒子と $PbO_2$ との混合物について、本発明の炭素懸濁液で電気化学的ドーピングにより活性化された $PbO_2$ と対比して、単なる炭素粒子混合の効果として比較検討した。しかしながら、実施例にも見られるように単なる混合物からは何らのバッテリーの性能改良結果も得られなかった。

【0048】第4の発明は、鉛-酸蓄電池の陽極表面を

多孔質炭素材料で被覆し、陽極表面、多孔質炭素材料の表面に電解酸化した炭素粉末を吸着した鉛蓄電池である。ここで、多孔質炭素材料とは、通水性を有する多孔質シート状、フェルト状、あるいは炭素粒の集合体等を意味し、炭素繊維を使って織布、不織布として多孔質体でも、あるいは板に微細孔を穿孔したもので、いずれでも構わないが、孔の面積率、柔軟性、価格、耐久性等を考慮すると炭素繊維を使ったシート、フェルトが最も好ましい。多孔質炭素材料は、一枚で陽極面全面を覆う必要はなく、複数枚重ね合わせて陽極を覆うようにしてもよい。

【0049】炭素材料は、結晶質、非結晶、天然、人工を問わず、すべての炭素質材料が使用でき、これらは焼結、未焼結、いずれの形でも使用することができる。通常、陽極と陰極の間にはメッシュ状の絶縁体として機能を有するセパレーターが介在する。本発明においては、この陽極とセパレーターの間の隙間を、シートあるいはフェルト状、あるいは粒状の炭素材料を充填して陽極面を被膜する。

【0050】シート、フェルト、炭素粒は陽極活物質面に当接して押さえて活物質の脱落防止の働きをする。また、同時に陽極と電気的に導通されているために、この部分も陽極と等電位となる。陽極表面を多孔質炭素材料で被覆することによって充電能力が向上する。電極板の数を従来電池の陽極2枚、陰極3枚の組み合わせから、陽極1枚、陰極2枚に減らしても約2倍以上の充電量を得ることができる。つまり、鉛蓄電池の軽量化が実現できるのである。

【0051】第5の発明は、第1の発明に係る電解酸化炭素粒子による鉛蓄電池の再生可否判定方法である。この方法とは、鉛蓄電池の各セルに均一に当該炭素粒子を入れて、適正な電流を印加する。例えば、40Ahの容量であれば、8Ahを5時間かけて充電をする。充電終了後に電解液の比重及び液温度を測定することも重要なことであるが、比重計等で各セルの液を吸上げて炭素懸濁液の状況を目視する。正常なセル(電極)であれば、完全に透明な液体となる。若干異状があるセルでは完全に透明になるのに更に時間を要するが徐々に透明になる。本発明の炭素粒子の電極への電気化学的ドーピングによって活性化されるのである。特に異状のあるセルでは混入液時と変わらず黒っぽい状態で炭素粒子の存在することが明確に見ることができ、この場合のセルは著しく破損が連行していて、電流を印加してもその電極のインピーダンスが高く、電気化学的ドーピングができない。従って、注入した炭素懸濁液の色の変化で電池各セルの電極の損傷度合を目視できるのである。また、時間をかけて透明になるとすれば、その電極の改善が炭素懸濁液により可能となり、鉛蓄電池の性能向上に効果が得られる。この鉛蓄電池に再度炭素懸濁液を注入して同様にテストをすれば、各セル平均して透明になり、電池電極を修復

10

20

30

40

50



ができる。この判定法は、自動車等に積載されているバッテリーについても、同様な方法で測定可能である。

【0052】本発明の電解液は中古バッテリーの再生剤や新品バッテリー製造時の化成液に用いると、次のような特性が得られる。すなわち、1)定電流放電して電池として使用できる電圧(可使用限界電圧)に低下するまでの時間、つまり電池の容量Ahは5~10%延びる。2)電池の端子電圧の温度依存性が小さくなる。電池の端子電圧は気温に大きく左右され、夏場で気温が上がった時は下がり、冬場で気温が下がった時は上がる。したがって本来、充電の際、電池にかかる電圧は、電池の端子電圧の変動に合わせて変化させて、つまり冬場は高く、夏場は低くして充電しなければならない。しかしながら、自動車の蓄電池として使用した時、気温の変化に合わせて充電電圧を変えることはほとんどなされていないのが現状であり、このために、夏場は電池の端子電圧よりも高い電圧をかけて充電することとなり、過充電状態となる。一方、冬場は電池の端子電圧よりも低い電圧をかけて充電することとなり、充電不足の状態となる。この結果、夏場、冬場には、いわゆるバッテリー上がりの事故が頻発することとなるが、本発明の電解液を使用したものでは、この端子電圧が温度変化に依存する性質が小さくなり、気温の変化に合わせて充電電圧を変えるようなことはしなくても、夏、冬に関わりなく一年を通して安定した充放電特性が得られる。3)高電流充放電ができる。充電特性は、従来の数倍~10倍以上の電流値で充電しても際立った温度上昇が無く、従来電池並みの温度上昇である。したがって短時間(1/10以下の時間)で充電できる。一方、放電特性は定格値の2.5倍以上の高電流放電ができる。したがって通常の軽自動車(550cc)のバッテリーで3,000ccクラスのディーゼル車にも使用できるようになる。また、電池寿命も延びることが確認できた。

#### 【0053】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

(炭素懸濁液の製造1) 結晶質炭素、棒状電極の例  
水(pH:7)を電解液にして、ステンレスのメッシュ板を折り曲げて作った直径100mmの円筒状の陰極の中に、直径20mm、長さ100mmの黒鉛の棒を陽極にして、直流電流3Aを24時間流してコロイド状の炭素懸濁液を作った。この炭素懸濁液は10日間放置しても粉末の沈降は無く、炭素粉末が炭素コロイドとして分散していた。懸濁液中の炭素粉末の濃度は3.1wt%であった。電解液のpHは2.5に変化した。

【0054】(炭素の表面分析)前述したように、電解酸化処理した炭素表面に存在する原子をESCAによって分析した。電解酸化処理した炭素のESCA分析チャートを図1に、そして図2には未処理炭素のESCA分析チャートを示す。炭素電極の表面に存在するのは、C

(C1sのピーク)、O(O1s、O2sのピーク)と少量のN(N1sのピーク)、S(S2s、S2pのピーク)であった。

酸素 : 15.33%

窒素 : 0.18%

炭素 : 84.39%

イオウ : 0.10%

電解酸化により、炭素表面が酸素で化学修飾(chemical modification)されていることがうかがえる。なお、電解酸化処理していないものにはO1sは痕跡程度しか出ていない。

【0055】(酸素の存在形態)炭素表面の酸素の存在形態について同じくESCAで調べた結果、次の①、②のピークが確認された。

① -C-O- (286.78eV) 8.40%

② -C-O-O-(カルボキシル) (288.77eV) 9.98%

①、②のOの右側には水素が結合しているものと思われる、この-OHの存在が炭素表面の親水化と懸濁に寄与しているものと推察される。また電極液がpH2~3に変化したのは、特に②のカルボキシル基の存在によると思われる。

#### 【0056】(炭素懸濁液の製造2)

結晶質炭素、フェルト電極の例

縦100mm、横100mm、厚さ10mmの黒鉛繊維を使ったフェルトを陽極にし、両面に2mmの間隔でステンレスのメッシュ板(陰極)を配置した。このとき、陽極、陰極が短絡しないように、また、間隔を一定に保つために厚さ2mmの樹脂のメッシュシートを間に挟んだ。電解液は水道水を使用した。直流電流3Aを24時間流した。懸濁した炭素粉末の濃度は4.8wt%であった。電解液のpHは2であった。

#### 【0057】(炭素懸濁液の製造3)

非晶質炭素、粉末電極の例

直径20mm、長さ100mmで底のある円筒状のステンレスのメッシュ(325#アンダー)フィルターの中に平均直径1mmの非晶質炭素の粉を充填したものを陽極にして、陰極には50×100mmのステンレスの板を使用し、これを水道水をいれたビーカーに浸漬して直流電流3Aを30時間流して非晶質炭素粉末のコロイド状炭素懸濁液を作った。この炭素懸濁液は実施例1と同じく10日間放置しても粉末の沈降はなかった。炭素粉末の濃度は5.5wt%であった。電解液のpHは2であった。分散能力については24時間後で99.3%であった。

分散安定度(%) = {24時間後の試料濃度(wt%)/0時間の試料濃度(wt%)} × 100

上記の方法にて分散能力の数値を求めた。

【0058】電解生成後のカーボン懸濁水は平均してpH2.0~3.5である。「炭素懸濁液の製造1」により得られた濃度3.1wt%の懸濁水の200mlを減圧乾燥機に入れ、50℃、93mmHgの減圧下で200mlを加熱して乾燥させた。得られた乾燥炭素粉末に水道水を加えて、攪拌沈降及び分

散を観察した。最初の液体では96時間静置で分散率96%以上であり、加熱後の処理水は48時間で分散率85%以上の分散力があつた。しかも、乾燥前置溶液のpH2.5、260mVの値に対して、乾燥処理後ではpH3.15、223mVであり、このまま用いても全く問題がなかった。

#### 【0059】実施例2(中古バッテリーの再生)

普通乗用車の使えなくなった鉛蓄電池(型式GX80D26)から電解液を抜き出し、中を水で洗浄した後、実施例1の製造1の炭素粉末の炭素コロイド液を中に入れ、陽極に直流プラス電圧15Vを12時間印加した。陽極は炭素粉末で被覆されていた。次に炭素懸濁液をバッテリーから抜き、再び抜きとった電解液をバッテリーの中に返し、次に15V、3Aで24時間充電した。充電前の電圧は9V、バッテリー液の比重は1.18であつた。充電後電圧は14Vに復帰し、エンジンは始動できた。以後10日間放置して再びエンジン始動させたが、同じように始動できた。以後これを繰り返して6ヵ月経過したが性能の変化は無かつた。因みに炭素粉末を被覆しないバッテリー(使用できなくなった)では、充電後、比重は1.20に変化しただけで、エンジン始動はできなかった。

#### 【0060】実施例3(中古バッテリーの再生)

使えなくなった鉛蓄電池(型式GX80D26)のバッテリー液の3vol%、5vol%、10vol%、30vol%、50vol%、70vol%、90vol%を実施例1の製造2の炭素懸濁液で置換して14V、3Aで24時間充電した。各セル中の電解液は充電前炭素粒子で黒変するが、1回の充電後、いずれのセル中の電解液も透明となり、炭素粒子が電極に吸着されていることが判明した。その後、エンジン始動テストをした結果、いずれもエンジンが始動できた。以後10日間放置して再びエンジン始動させたが、同じ様に始動できた。以後これを繰り返して6ヵ月経過したが性能の変化は無かつた。

#### 【0061】実施例4(中古バッテリーの再生)

使用できなくなった鉛蓄電池(型式38B20R)に実施例1の製造3の炭素懸濁液を1セル当たり50cc(1セルの全電解液量は416cc)を添加して14V、3Aで12時間充電した。充電前のバッテリー液の比重は1.10であつた。充電後電圧は14Vに復帰、比重は1.26に回復し、エンジン始動できた。以後10日間放置して再びエンジン始動させたが、同じように始動できた。以後これを繰り返して6ヵ月経過したが性能の変化は無かつた。因みに炭素コロイド液を添加しないバッテリー(使用できなくなった)では、充電しただけでは比重は1.120と変わらず、エンジン始動はできなかった。

#### 【0062】実施例5(中古バッテリーの再生)

普通乗用車の使えなくなった日本電池株式会社製の鉛蓄電池(型式GS(商標)38B20L)の急速充電を試みた。充電前に通常の電解液を補充したが、電圧5V、比重1.110であつた。これに対して、通常の充電電圧は、14V、3.8Aであるが、15V、10Aで急速充電した。しかし、液

温のみ上昇し、電解は進行せず、充電は不可能であつた。

【0063】次に、この蓄電池に実施例1の製造1の炭素コロイド液を各セル当たり21~30cc(1セルの全電解液量は416cc)注入して上記電圧を印加したところ、電解が始まった。更に電圧を上げて20A流しても液温の上昇が見られず、スムーズに充電できた。2時間後エンジンを作動させたところ、順調に作動させることができ、そのまま3時間走行後、バッテリー電解液の比重を計ったところ、基準値1.250以下で、1.20であつたが、放電には何等問題はなかつた。通常充電には5~10時間程度必要であるが、本例では、わずか2時間で充電できた。型式日立(商標)46B25L、型式ユアサ(商標)55B24Lの鉛蓄電池についても同じテストを行ない、100%の回復を見た。その後4ヵ月放置しても起電力には何等問題はなかつた。本来4ヵ月も放置すると自然放電が発生するが、何等問題なくそのまま使用できた。

#### 【0064】実施例6(中古バッテリーの再生)

使えなくなった型式GS38(商標)の鉛蓄電池の電解液を抜き出し、かわりに下記の電解液を注入した。電解液の硫酸濃度は同じとして、懸濁する炭素粉末の量を下記の5水準で変化させたものを使用した。

炭素濃度(wt%)

- (1) 0.02, (2) 0.1, (3) 1.0, (4) 3.0, (5) 5.0

炭素濃度の調整は、実施例1の製造2の炭素コロイド液を濃縮及び希釈することによって行った。15V、2Aで2時間充電した。問題なく充電できた。次に車に取り付けてエンジンを始動させた。エンジンは問題なく始動できた。1日当たり2時間で60日間、延べ120時間走行したが、その間何らトラブルもなかつた。

#### 【0065】実施例7(中古バッテリーの再生)

軽自動車(550cc)用のバッテリー(GS28)の中古を再生して2,000ccクラスの車に使ってみた。電解液の約10%を実施例1の製造2の炭素懸濁液と置換して20Aで1時間充電した。2,000ccのエンジンは普通の状態では始動できた。軽自動車の蓄電池で2,000ccクラスのエンジンを始動できることが判明した。

#### 【0066】実施例8(輸入車のバッテリーの再生)

ドイツより船積みされて日本に上陸したベンツ(商標)搭載のバッテリーは、輸送中赤道下を通過する際に、外気温の影響で完全に深放電が進み、使用不可、充電不可に陥る。深放電で使用不可になったバッテリーの再生を試みた。充電不可になったベンツの4.5リッターエンジンのバッテリー(推定100Ah)の各セルに総量250cc補給して60Aで15分充電した。ベンツに搭載して始動させたところ、一発で始動できた。このことより、炭素懸濁液は短時間急速充電で深放電のバッテリーを回復させることができることが判明した。

#### 【0067】実施例9(電解液温度の変化)

10

20

30

40

50

急速充電時の液温の変化について調べた。

バッテリーの銘柄：GS(商標)6N4-2A

従来の希硫酸液のものに10倍の電流(4A)で1時間充電した。充電後の温度は64℃であった。次にこの電解液50%を抜き取り、実施例1の製造1で作った炭素懸濁液を充填し、同じく10倍の電流(4A)で1時間充電した。充\*

バッテリーの銘柄：GS(商標)6N4-2A

従来の希硫酸液のもの

電解液50vol%を実施例の製造3で作った炭素懸濁液で置換したもの：316Ω

これにより、本発明のバッテリーが急速充電可能であるのは、炭素懸濁液の注入によって内部抵抗が小さくなるのが大きく寄与していることがうかがえる。

【0069】実施例11 蓄電池容量のテスト(常温25℃でのテスト)

バッテリー銘柄：GS(商標)6N4-2A

充電方法：1A×1時間

放電方法：上記電池を3列直列につなぎ37.5Wのヘッドランプを点灯して定電流(1.2A)放電させた。

テスト方法：従来の希硫酸電解液そのままのものと、電解液の10vol%を実施例1の製造2で作成した炭素懸濁液で置換したものについて比較した。結果を図5の電圧-時間関係曲線で示す。本発明の電池は電圧が4.8Vに低下するまでの放電時間つまり電池として使用できる時間は、従来電池の27%延長できた。

【0070】実施例12(炭素懸濁液の濃縮度と始動性) 軽自動車用のバッテリーGS(商標)28Ahの電解液の約10%を、実施例1の製造2の炭素懸濁液の濃縮度と始動性をテストした。テストは三菱バジェロ(商標)ディーゼル3,000ccで行った。濃縮度は2倍、4倍、6倍及び10倍である。いずれの濃縮度でもエンジンは問題なく始動できた。

【0071】実施例13(常温での蓄電池容量)

1セルの陽極2枚、陰極3枚の組み合わせからなる蓄電池(型式6N4-2A)の陽極1枚、陰極削除して陽極1枚、陰極2枚の組み合わせにし、陽極とセパレーターの間に50mm×50mm×厚さ2mmの黒鉛フェルトをインサートした。上記電池の電解液5vol%を実施例1の製造1で作成した炭素懸濁液で置換して1A×1時間充電した。充電後、1.2V用37.5Wのヘッドランプに接続して定電流(1.2A)放電させた。その放電曲線(電圧-時間曲線)を図6に示す。また、比較のために陽極1枚、陰極2枚の組み合わせで陽極、陰極間に黒鉛フェルトのインサートなし、電解液に炭素懸濁液の添加なしの場合の放電曲線を図6に示す。図6から明らかなように、炭素フェルトに炭素懸濁液を併用すると、放電量が増え、かつ、放電電圧も高くなることが確認できた。

【0072】実施例14(65℃での蓄電池容量)

バッテリー銘柄：GS(商標)6N4-2A

充電方法：1A×1時間

放電方法：上記電池を3列直列につなぎ37.5Wの※50

\*電後の温度は47℃であった。なお、従来の希硫酸液のものを正規の条件(0.4A×10時間)で充電したものは45〜50℃であり、本発明のものはこれに匹敵することが判明した。

【0068】実施例10(内部抵抗の変化)

：691Ω

10※ヘッドランプを点灯して定電流(1.2A)放電させた。

テスト方法：従来の希硫酸電解液そのままのものと、電解液の10vol%を実施例1の製造2で作成した炭素懸濁液で置換したものについて比較した。結果を図7の電圧-時間曲線で示す。本発明の電池は電圧が4.8Vに低下するまでの放電時間、つまり電池として使用できる時間は、従来電池の1.8倍延長できた。高温になると従来型の電池との性能の差はさらに広がった。

【0073】実施例15(-20℃での蓄電池容量)

バッテリー銘柄：GS(商標)6N4-2A

20 充電方法：1A×1時間

放電方法：上記電池を3列直列につなぎ37.5Wのヘッドランプを点灯して定電流(1.2A)放電させた。

テスト方法：従来の希硫酸電解液そのままのものと、電解液の10vol%を実施例1の製造2で作成した炭素懸濁液で置換したものについて比較した。結果を図8の電圧-時間曲線で示す。本発明の電池は電圧が4.8Vに低下するまでの放電時間、つまり電池として使用できる時間は、従来電池と大差は無かったが、充電時の電圧-時間曲線から、本発明電池は低い電圧で充電できることが判明した。つまり内部抵抗が小さくて充電しやすことが判明した。

【0074】実施例16(電極の製造)

陽極はGS(商標)6N4-2Aの鉛格子の活物質を取り去ったものを使用し、陰極も同じくGS6N4-2Aのものをそのまま使用した。陽極活物質は、酸化鉛30gと四三酸化鉛6gと比重1.12の希硫酸8mlを混練してペースト状となしたもので、これを上記陽極格子より均一に充填し、室温にて12時間熟成した。化成処理は、熟成された陽極と陰極の間にガラス繊維の不織布を挟んで絶縁して固定した後、実施例1の製造1で作成した炭素粉末コロイド液に浸漬し、陽極、陰極間に直流電圧を印加し、200mA、12時間流して行った。化成処理の完了した陽極には炭素粉末が吸着されていた。充放電テストは、上記化成液を取り出した後、代りに希硫酸(比重1.25)を充填し、0.5Aで時間充電した後、定電流(0.4A)で放電し、電圧の変化を調べた。結果を図9に示す。また、この方法による炭素粉末の陽極への吸着は、使用済バッテリーの活性化のみでなく、新規な陽極製造の中間過程でも有効である。

【0075】実施例17

バッテリー銘柄は、軽自動車(550cc)用のバッテリーGS(商標)28を使用し、電極の製造は、実施例16と同組成の電極ペーストを正極の鉛格子に充填し、室温で12時間静置し熟成させた。次いでこの電極の化成処理は、負極にはGS28バッテリーの負極をそのまま転用し、熟成の完了した正極と負極の間にガラス繊維の不織布を挟み、固定した後、電極を取り出して電線を装着し、ガラス容器に収納した後、この中に下記組成の化成液を電極に浸かるまで入れ、直流200mAを10時間通電して化成処理した。化成液として、溶媒が水で、懸濁する炭素粉末の量を下記の5水準で変化させたものを使用した。

炭素濃度(wt%)

(1) 0.02, (2) 0.1, (3) 1.0, (4) 3.0, (5) 5.0

炭素濃度の調製は、実施例1の製造2の懸濁液を濃縮および希釈することによって行った。化成処理後、化成処理液を抜き取り、代わりに比重1.25の希硫酸(通常の鉛蓄電池の電解液)を入れ、これで2,000ccのガソリンエンジンの始動テストをしたところ、上記5水準の炭素濃度のいずれも一発で始動できた。以後10日間放置して再びエンジン始動させたが、同じように始動できた。一方、比較のために作った化成処理液として通常の希硫酸を用いた電池では軽自動車用のため容量が小さすぎて、始動できなかった。

#### 【0076】実施例18

バッテリー銘柄は、軽自動車(550cc)用のバッテリーGS(商標)28を使用し、電極の製造は、実施例16と同組成の電極ペーストを正極の鉛格子に充填し、室温で12時間静置し熟成させた。次いでこの電極の化成処理は、負極にはGS28バッテリーの負極をそのまま転用し、熟成の完了した正極と負極の間にガラス繊維の不織布を挟み、固定した後、電極を取り出し電線を装着し、ガラス容器に収納した後、この中に下記組成の化成液を電極が完全に浸かるまで入れて、直流200mAを10時間通電して化成処理した。化成液として、希硫酸化成液の3vol%, 5vol%, 10vol%, 30vol%, 50vol%, 70vol%, 90vol%を実施例1の製造1の懸濁液で置換した組成の7種類の懸濁液を使用した。化成処理後、化成処理液を抜き取り、代わりに比重1.25の希硫酸(通常の鉛蓄電池の電解液)を入れ、これで2,000ccのガソリンエンジンの始動テストをしたところ、上記7種類共に一発で始動できた。以後10日間放置して再びエンジン始動させたが、同じように始動できた。

【0077】実施例19(苛酷な充放電に対する炭素粉末添加)

バッテリーとしてGS(商標)6N4-2Aの新品を用意

し、連続50回の(STD50)の充放電を繰返して劣化したものに、実施例1(炭素粉末の製造)で得た電解酸化炭素粉末を各セルに0.3g(合計0.9g)を添加し、充放電テストを行った。その結果、図10のように、本発明の改良品(DVD)は性能の改善は著しく、充放電1回目(STD1)と25回目(STD25)に近い放電曲線を示し、新品同様の状態が再現できた。

#### 【0078】

【発明の効果】本発明は次のような効果を有する。1)使用できなくなった鉛蓄電池の良否判定ができ、かつ、従来再生不可としていたものが、単に電解酸化炭素粉末やそのペースト、あるいは懸濁液の電解液への添加で容易に再生できる。この再生は従来の新品バッテリー以上の性能向上があり、高電流急速充電や放電容量の伸びが達成できる。2)鉛蓄電池製造の際に熟成された正極リサージの化成液として用いると新品の性能向上が達成でき、上記性能向上のほか、定格電流以上の電流を取り出すことができ、鉛蓄電池の小形化ができ、電解液の硫酸濃度を薄くできたり、かつ、寿命が延びる。3)PbO<sub>2</sub>カソードが多孔質の炭素シートを接触状態でセパレータとの間隔を埋めると活物質の脱落防止と充電能力が向上し、小形化、長寿命が達成できるなど、高性能の鉛蓄電池とすることができる。したがって、資源の再利用、公害の軽減はもとより、自動車全体の軽量化、電気自動車用鉛蓄電池としての用途に好適となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電解酸化炭素粒子のESCAチャートである。

【図2】通常の炭素粒子のESCAチャートである。

【図3】図1中のピークが280~300eVの範囲で突出しているC1sのスペクトルを示すESCAチャートである。

【図4】図2中のC1sのスペクトルを示すESCAチャートである。

【図5】充放電時の電圧-時間曲線(充放電曲線)を示すグラフである。

【図6】充放電時の電圧-時間曲線(充放電曲線)を示すグラフである。

【図7】充放電時の電圧-時間曲線(充放電曲線)を示すグラフである。

【図8】充放電時の電圧-時間曲線(充放電曲線)を示すグラフである。

【図9】放電時の電圧-時間曲線(放電曲線)を示すグラフである。

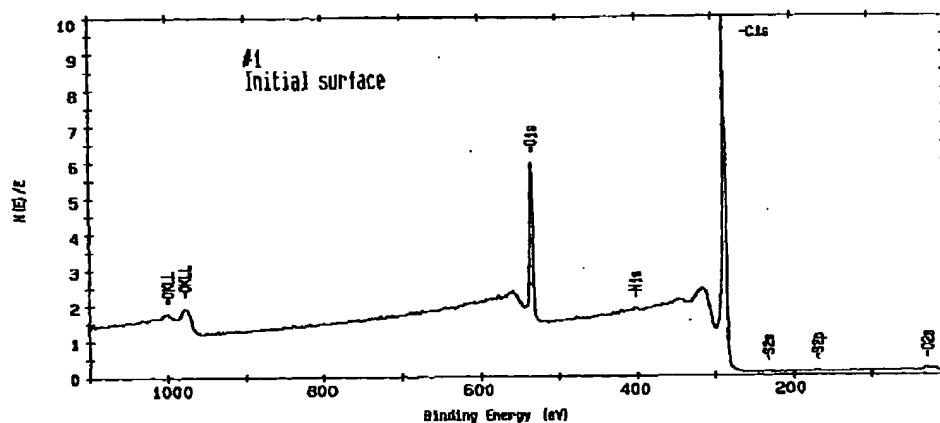
【図10】充放電時の電圧-時間曲線(充放電曲線)を示すグラフである。

(12)

特開平9-45379

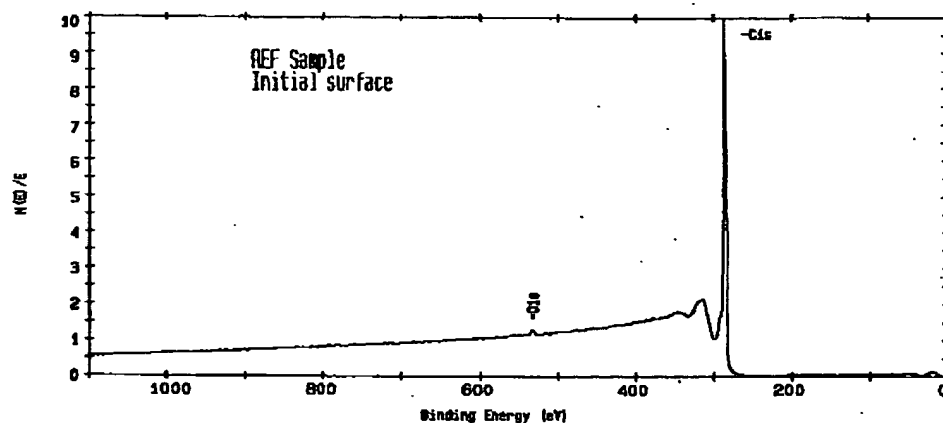
【図1】

ESCA Survey 25 Jan 95 Area: 1 Angle: 75 degrees Acquisition Time: 2.98 min  
File: ub200 # 1  
Scale Factor: 15.350 kc/s Offset: 0.088 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 A1 350 W



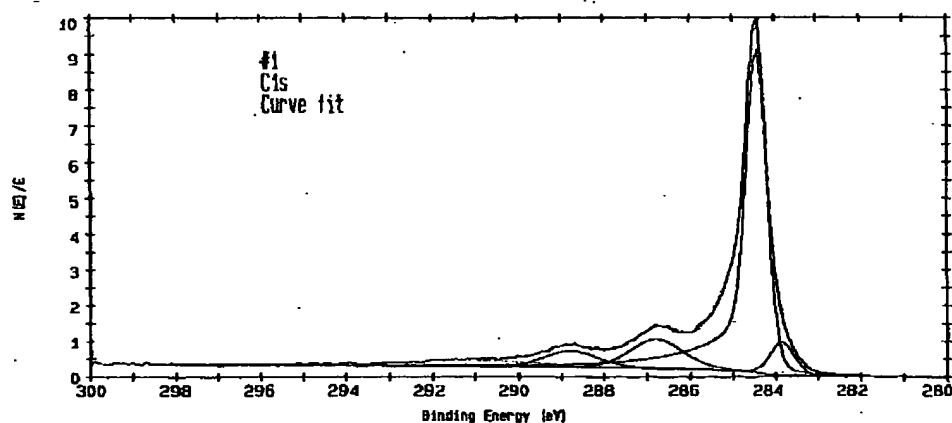
【図2】

ESCA Survey 13 Dec 94 Area: 1 Angle: 75 degrees Acquisition Time: 1.38 min  
File: ka105 Graphite Ref.  
Scale Factor: 75.792 kc/s Offset: 0.300 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 A1 350 W



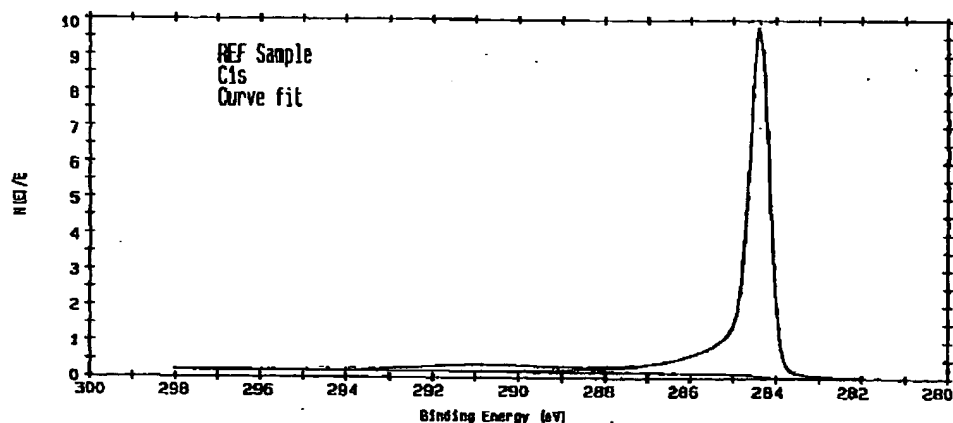
【図3】

ESCA Multiplex 25 Jan 95 Area: 1 Species: C1 Region: 2 Angle: 75 degrees Acquisition Time: 5.70 min  
File: ub201 # 1  
Scale Factor: 0.603 kc/s Offset: 0.026 kc/s Pass Energy: 5.850 eV Aperture: 4 A) 350 W

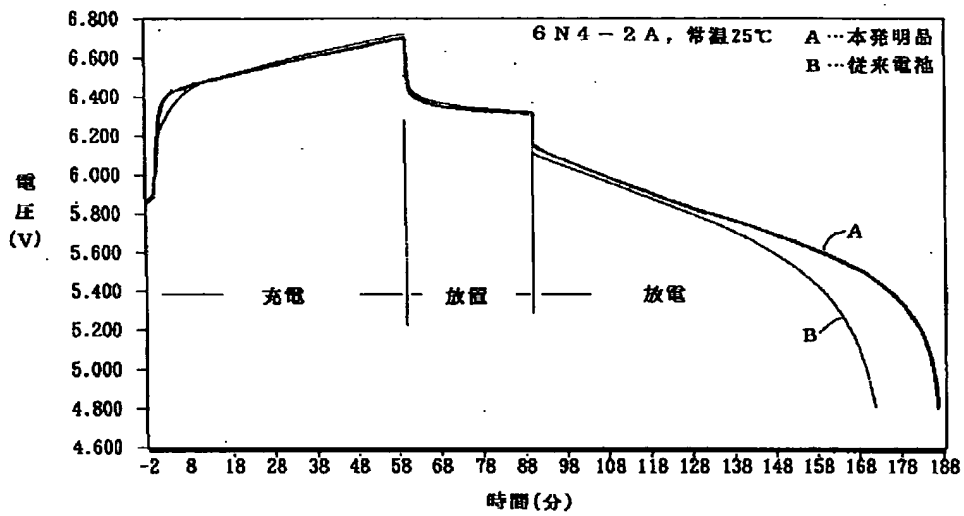


【図4】

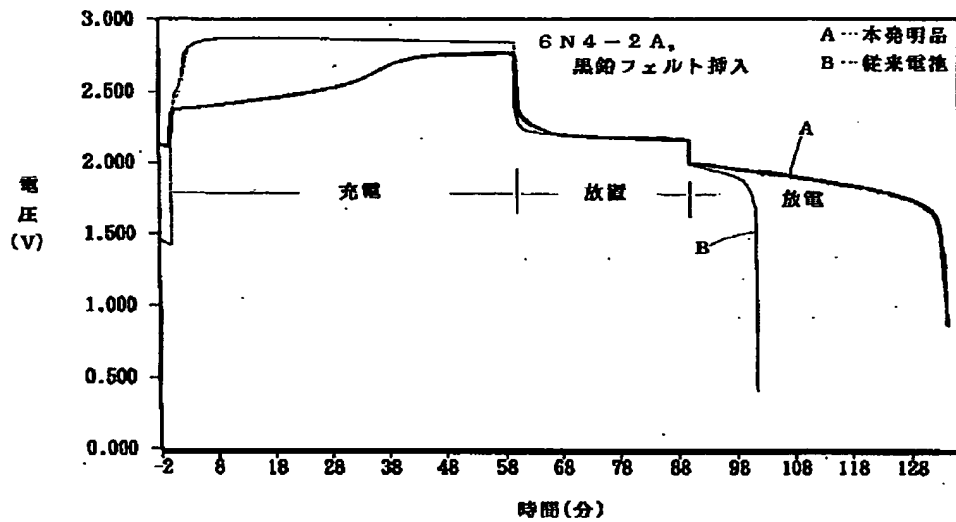
ESCA Multiplex 13 Dec 94 Area: 1 Species: C1 Region: 1 Angle: 75 degrees Acquisition Time: 5.70 min  
File: ka106 Graphite Ref.  
Scale Factor: 4.427 kc/s Offset: 0.120 kc/s Pass Energy: 5.850 eV Aperture: 4 A1 350 W



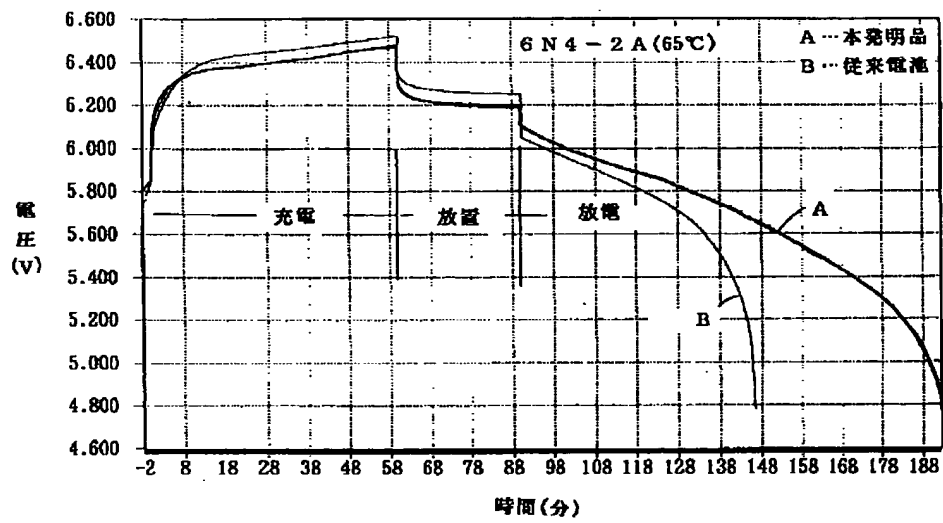
【図5】



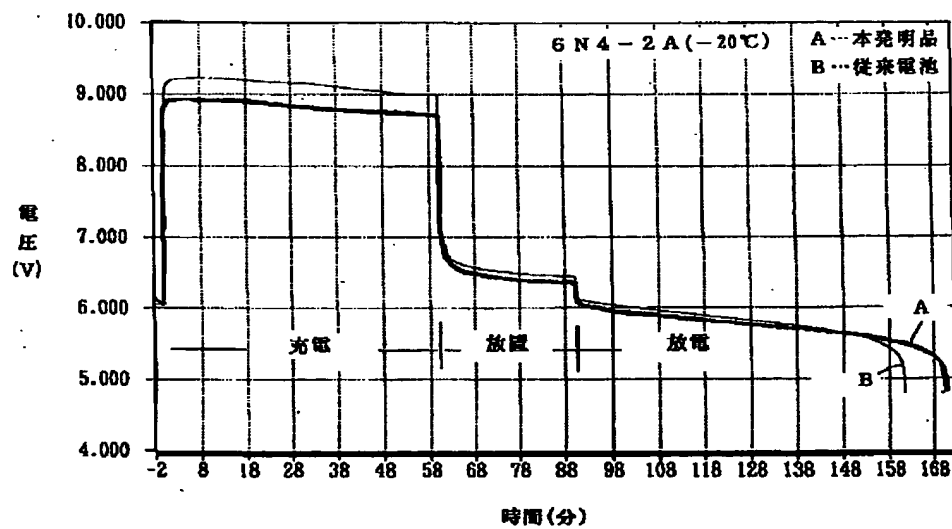
【図6】



【図7】

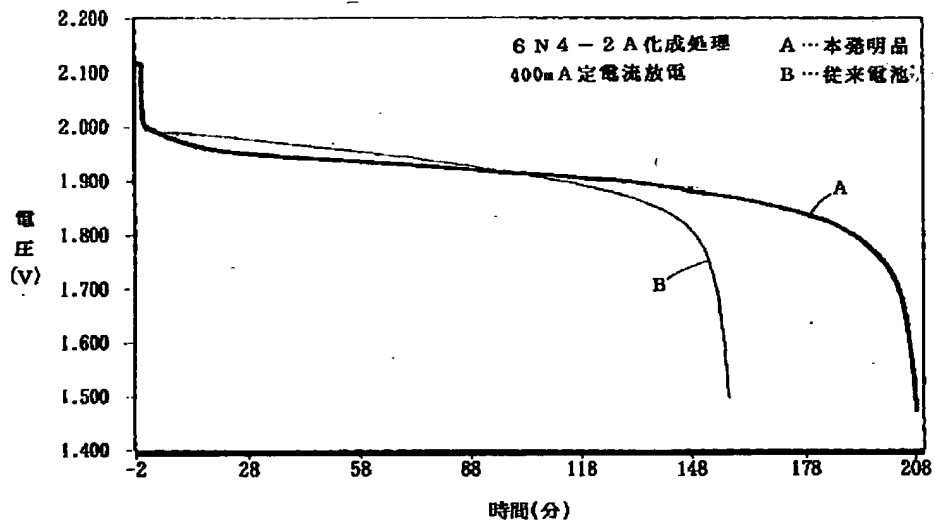


【図8】





【図9】



【図10】

